

University of Groningen

Development and study of low-dimensional hybrid and nanocomposite materials based on layered nanostructures

Kouloumpis, Antonios

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2017

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Kouloumpis, A. (2017). *Development and study of low-dimensional hybrid and nanocomposite materials based on layered nanostructures*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Περίληψη

Οι εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες και η υψηλή ειδική επιφάνεια των 2D υλικών, τα καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικά σε μια πληθώρα εφαρμογών. Ανάμεσα σε άλλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πλατφόρμες για την ενσωμάτωση διαφορετικών συστάδων, μορίων ή νανοϋλικών επιτρέποντας τη δημιουργία υβριδίων και σύνθετων υλικών με νέες ή βελτιωμένες ιδιότητες. Από την άλλη πλευρά, η σπουδαιότητα της παρασκευής στρώμα με στρώμα (layer-by-layer) υβριδικών υμενίων, έγκειται στο γεγονός του ελέγχου της αρχιτεκτονικής, του πάχους, και της λειτουργικότητας των σχηματιζόμενων νανοδομών.

Τα κεφάλαια της παρούσας διδακτορικής διατριβής επικεντρώνονται στην ανάπτυξη και μελέτη χαμηλοδιάστατων υβριδικών υμενίων αποτελούμενων από ανόργανες φυλλόμορφες νανοδομές όπως το γραφένιο και το γερμανάνιο, κάνοντας χρήση της μεθόδου Langmuir-Blodgett (LB).

Η τεχνική Langmuir-Blodgett είναι μια από τις πιο ελπιδοφόρες στρώμα-με-στρώμα τεχνικές για την προετοιμασία λεπτών υμενίων με ποικίλες συστάσεις στρωμάτων (οργανικές ή/και ανόργανες νανοδομές). Αυτή η bottom-up προσέγγιση δίνει τη δυνατότητα για τον ακριβή έλεγχο του πάχους του μονοστρώματος ενώ επιτρέπει την ομοιογενή εναπόθεσή του σε μεγάλες περιοχές και επιφάνειες με υψηλό βαθμό δομικής τάξης. Πολυάριθμες μελέτες έχουν αναφερθεί τα τελευταία χρόνια, στην τροποποίηση των φύλλων γραφενίου με την LB τεχνική με σκοπό την παραγωγή υβριδικών λεπτών υμενίων για την βελτιστοποίηση των οπτοηλεκτρονικών και μηχανικών ιδιοτήτων του γραφενίου. Αυτά τα μονοστρωματικά ή πολυστρωματικά συστήματα με τις εξαιρετικές ιδιότητες, χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, από ηλεκτρονικά συστήματα, φωτοβολταϊκά ως και αισθητήρες όπως περιγράφεται στο 2^ο κεφάλαιο.

Ένα μεγάλο μέρος της επιστημονικής έρευνας σχετικά με το γραφένιο επικεντρώνεται στη χρήση του ως δομικό στοιχείο για την ανάπτυξη νέων υβριδικών νανοδομών με σαφώς καθορισμένες διαστάσεις και ιδιότητες,

κατάλληλες για εφαρμογές όπως η αποθήκευση αερίων, η ετερογενής κατάλυση, ο διαχωρισμός αερίων/υγρών, οι νανοαισθητήρες και η βιοϊατρική. Προς την κατεύθυνση αυτή, στο 3^ο κεφάλαιο περιγράφεται μια bottom-up προσέγγιση, η οποία συνδυάζει την αυτο-οργάνωση με την τεχνική εναπόθεσης Langmuir-Schaefer (LS) με σκοπό την δημιουργία υβριδικών υμενίων με βάση το γραφένιο στο οποίο περιέχονται μόρια φουλερενίων (C_{60}) εντός του ενδοστρωματικού χώρου του φυλλόμορφου υλικού. Συμπερασματικά, παρατηρήθηκε ότι η παρουσία των μορίων C_{60} στον ενδοστρωματικό χώρο του γραφενίου οδηγεί σε αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του υβριδικού υμενίου συγκριτικά με το οργανο-τροποποιημένο γραφένιο. Τέτοια υβριδικά υλικά σαν το αυτό του γραφενίου/φουλερενίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά σε εφαρμογές όπως τα διαφανή ηλεκτρόδια, τα τρανζίστορ ή ως υπερπυκνωτές.

Μια περαιτέρω έρευνα για την ανάπτυξη υβριδικών υμενίων με βάση το γραφένιο στο οποίο περιέχονται παράγωγα μόρια των C_{60} παρουσιάζεται στο 4^ο κεφάλαιο. Πιο συγκεκριμένα, φουλερόλια ($C_{60}(OH)_{24}$) και βρώμο-φουλερένια ($C_{60}Br_{24}$) εντέθηκαν ανάμεσα στα φύλλα οξειδίου το γραφενίου (GO) συνδυάζοντας την τεχνική Langmuir-Schaefer με ένα ή δύο στάδια της τεχνικής αυτο-οργάνωσης, αντίστοιχα. Τα υβριδικά λεπτά υμένια χαρακτηρίστηκαν με μια πληθώρα τεχνικών με στόχο την επιβεβαίωση της ύπαρξης των παραγώγων των φουλερενίων ανάμεσα στα φύλλα του GO. Όπως παρατηρήθηκε από τις μετρήσεις διαβροχής το υβριδικό σύστημα ODA-GO- $C_{60}(OH)_{24}$, παρουσιάζει έναν πιο υδρόφοβο χαρακτήρα συγκριτικά με το σύστημα ODA-GO-HEX- $C_{60}Br_{24}$ υποδηλώνοντας ότι η υδροφοβικότητα δεν εξαρτάται από τις λειτουργικές ομάδες των αρχικών νανοϋλικών αλλά από την σχηματιζόμενη μορφολογία του υβριδικού συστήματος. Τα παραγόμενα υβριδικά λεπτά υμένια με βάση το γραφένιο στο οποίο περιέχονται παράγωγα των C_{60} μορίων συνιστούν νέα υβριδικά συστήματα που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως ιδανικά νανοϋλικά για εφαρμογές στα οπτοηλεκτρονικά συστήματα, στα φωτοβολταϊκά, στα φάρμακα καθώς επίσης και στον τομέα της φωτοκατάλυσης.

Στο 5^ο κεφάλαιο, περιγράφεται η ενσωμάτωση νανοτελειών άνθρακα (C-dots) στη δομή του γραφενίου για πρώτη φορά, κάνοντας χρήση μιας τροποποιημένης Langmuir-Schaefer τεχνικής. Πιο συγκεκριμένα νέα υβριδικά πολυστρωματικά υμένα αποτελούμενα από οξειδίο του γραφενίου και εντεθειμένες φωτοβόλες νανοτελείες άνθρακα παρασκευάστηκαν συνδυάζοντας την τεχνική Langmuir-Schaefer με την τεχνική της αυτο-οργάνωσης. Ο ακριβής έλεγχος σε συνδυασμό με την ομοιογενή εναπόθεση, καθιστά την LS τεχνική ιδανική για την πρόληψη της συσσωμάτωσης των νανοδομών άνθρακα σε υβριδικά συστήματα, όπως τα φουλερένια και οι νανοτελείες άνθρακα. Οι νανοτελείες άνθρακα, με μέση διάμετρο 4 nm, παρήχθησαν με πυρόλυση υποβοηθούμενη από μικροκύματα, η οποία είναι μια προτιμητέα μέθοδος εξαιτίας τους χαμηλού κόστους, της εύκολης εγκατάστασης και της αποτελεσματικότητάς της. Τα υβριδικά πολυστρωματικά υμένα αποτελούμενα από εντεθειμένες νανοτελείες άνθρακα ανάμεσα στα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου, παρουσίασαν ελεγχόμενη διαφάνεια ανάλογα με την προσαρμογή του αριθμού των εναποτεθειμένων στρωμάτων. Τέλος, τα υβριδικά πολυστρωματικά υμένα εμφανίζουν υψηλής ποιότητας φωτοφωταύγεια με στενές εκπομπές γεγονός που οφείλεται στην επιτυχημένη ενσωμάτωση των νανοτελειών άνθρακα ανάμεσα σε φύλλα γραφενίου. Αυτά τα πολυστρωματικά υμένα αποτελούν ένα καινοτόμο υβριδικό σύστημα κατάλληλο για μια πληθώρα εφαρμογών όπως οι νανοανιχνευτές, οι οπτοηλεκτρονικές διατάξεις και τα διαφανή ηλεκτρόδια, καθώς επίσης και σε συστήματα χορήγησης φαρμάκων.

Το γερμανάνιο (GeH), ένα ανάλογο του γραφενίου, έχει προσελκύσει πρόσφατα ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων του καθώς και λόγω της σταθερότητάς του. Η υψηλή κινητικότητα των ηλεκτρονίων, το μη μηδενικό ενεργειακό χάσμα και οι χαμηλές διαστάσεις καθιστούν το γερμανάνιο ένα πολλά υποσχόμενο δισδιάστατο υλικό για μια πληθώρα εφαρμογών υψηλής απόδοσης. Στο 6^ο κεφάλαιο, το γερμανάνιο παρασκευάστηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με μία καινούρια μέθοδο σύνθεσης βασιζόμενη στην τοποτακτική απένθεση της φάσης β -CaGe₂ σε υδατικό διάλυμα HF. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε η οργάνωση Langmuir-

Schaefer για τον έλεγχο της πυκνότητας των αποφυλλοποιημένων νανοφυλλιδίων γερμανίου, με σκοπό την δημιουργία νέων μονοστρωματικών υμενίων. Η επικάλυψη, η ομοιομορφία και ο έλεγχος της οργάνωσης σε μονοατομικό επίπεδο επιβεβαιώθηκαν από τις π-Α ισόθερμες καμπύλες καθώς και από την μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM). Η αντιμικροβιακή δράση του γερμανίου σε υδατική διασπορά καθώς και σε μορφή μονοστρωματικού υμενίου διερευνήθηκε για πρώτη φορά με τη βοήθεια της μεθόδου πλάκας μικροτίτλου και των βιώσιμων κυττάρων επιβίωσης σε επιφάνειες επικαλυπτόμενες με γερμανάνιο, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η αντιμικροβιακή δράση του γερμανίου εξαρτάται από τη δομική διαφορά των κυτταρικών μεμβρανών και τη σύνθεση του κυτταρικού τοιχώματος των Gram-αρνητικών και Gram-θετικών βακτηριδίων. Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα της υδατικής διασποράς του γερμανίου αποκάλυψαν ότι κατά τη διάρκεια των πρώτων έξι ωρών η βακτηριακή ανάπτυξη καταστέλλεται πολύ έντονα ενώ μία εξαιρετική αντιμικροβιακή δράση των υμενίων γερμανίου παρατηρήθηκε για τα βακτηριακά στελέχη *Brevibacterium*. Τα μονοατομικά υμένα που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο Langmuir-Schaefer θα μπορούσαν να εφαρμοστούν στο μέλλον ως αντιμικροβιακές επιφάνειες υψηλών αποδόσεων σε νοσοκομεία καθώς επίσης και στη βιομηχανία τροφίμων.